

低次元量子スピン系酸化物におけるスピン状態と熱伝導の研究

| | |
|--------|---|
| 著者 | 川股 隆行 |
| 号 | 50 |
| 学位授与番号 | 3564 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/37232 |

| | |
|---------------|---|
| 氏 名 | かわまた たかゆき 川 股 隆 行 |
| 授 与 学 位 | 博士 (工学) |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成18年3月24日 |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第4条第1項 |
| 研究科, 専攻の名称 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | 低次元量子スピン系酸化物におけるスピン状態と熱伝導の研究 |
| 指 導 教 員 | 東北大学教授 小池 洋二 |
| 論 文 審 査 委 員 | 主査 東北大学教授 小池 洋二 東北大学教授 佐久間 昭正 東北大学教授 渡邊 和雄 |

論 文 内 容 要 旨

第1章 背景と目的

低次元量子スピン系のいくつかの物質において、スピンによる熱伝導がフォノンによる熱伝導以上に大きいことが発見され、電氣的絶縁性の高熱伝導材料としての応用も期待されている。磁気励起エネルギーにギャップがないギャップレス系では、スピン相関が反強磁性的で、かつ、交換相互作用 J が大きい物質においてスピンによる大きな熱伝導が観測されている。また、スピン量子数 $S=1/2$ の1次元反強磁性的スピン相関をもつ系でハミルトニアンが可積分な系では、熱伝導はバリスティックになるという理論的な指摘もある。一方、磁気励起エネルギーにギャップのあるスピンギャップ系では、第一励起エネルギーのバンド幅が大きい物質においてスピンによる大きな熱伝導が観測されている。しかし、スピンネットワークの次元性やスピン量子数の大きさがスピンによる熱伝導に及ぼす効果等についてはよく分かっていない。また、最近、熱伝導がスピン状態の変化に対して大きく変化するという報告がいくつかなされており、熱伝導がスピン状態を調べるのに有効なプローブとしても期待されている。

そこで、本研究では、スピンネットワークの次元性、および、スピン量子数の大きさがスピンによる熱伝導に及ぼす効果に注目し、スピンによる熱伝導の機構を解明することを第1の目的とした。また、 CuB_2O_4 における反強磁性相から螺旋相への磁気相転移と熱伝導の関係、および、銅酸化物高温超伝導体における磁場誘起磁気秩序の形成と熱伝導の関係を調べることによって、スピン状態を調べるプローブとしての熱伝導の有効性を検証することを第2の目的とした。

第2章 実験方法

単結晶の育成は、溶媒移動型浮遊帯域法で行った。粉末X線回折により単相であることを確認し、背面ラウエ法により単結晶であることを確認して結晶軸を決定した。帯磁率から磁気状態を調べ、比熱からデバイ温度を見積もった。熱伝導率の測定は定常熱流法で行い、スピンによる熱伝導の大きさとスピン状態に対する知見を調べた。

第3章 実験結果と考察Ⅰ：4本足梯子系 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ と5本足梯子系 $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$

スピンネットワークの次元性の効果を調べるため、 $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($x=0.02$) と $\text{La}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ ($x=0, 0.08$) の単結晶を育成し、帯磁率、比熱、熱伝導率を測定した。特に、 $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ 系の大型単結晶の育成は世界で初めてである。帯磁率の測定から、反強磁性転移温度 T_N で $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_5$ は折れ曲りを示し、 $\text{La}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ は飛びを示すことが新たに分かった。梯子の足に平行な方向の熱伝導率 κ_b を図1に示す。 κ_b はデバイモデルでよくフィッティングできることから、スピンによる熱伝導率 κ_{spin} はほとんど存在しないと結論した。その原因は、スピンネットワーク間（梯子格子間）の交換相互作用 J^{inter} が大きいことであると考えられ、これらの系はスピンネットワークの次元性を調べることに適していないことが分かった。そして、スピンによる大きな熱伝導を得るには、スピンネットワーク内の交換相互作用 J^{intra} が J^{inter} に対して十分大きいことが必要であると結論した。

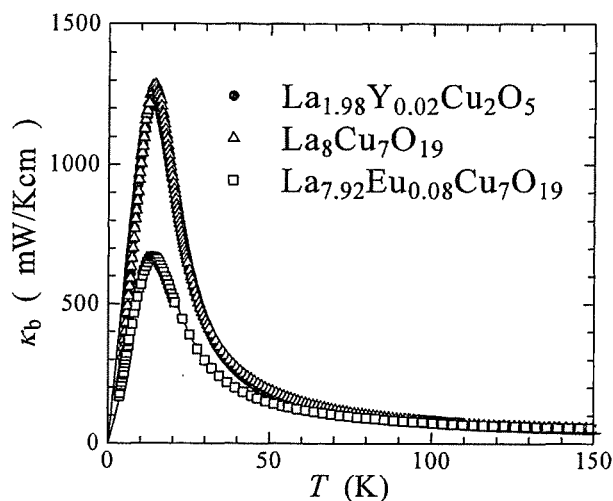


図1. $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($x=0.02$) と $\text{La}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ ($x=0, 0.08$) の梯子の足に平行な方向の熱伝導率 κ_b の温度依存性。実線は、デバイモデルによるフィッティングの結果。

第4章 実験結果と考察Ⅱ：ハルデンギャップ系 Y_2BaNiO_5

スピン量子数の大きさの効果を調べるために、 Y_2BaNiO_5 の単結晶を育成し、比熱、熱伝導率を測定した。図2にスピン鎖に平行な方向の熱伝導率 κ_a を示す。比熱からデバイ温度を見積もり、デバイモデルからフォノンによる熱伝導率 κ_{ph} を見積った。それから、スピンによる熱伝導率 κ_{spin} の大きさを見積もったところ、約 100 mW/Kcm であった。この結果と $S=1/2$ のスピングャップ系 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ との値の比較から、第一励起エネルギーのバンド幅が大きければ、 $S=1$ のスピングャップ系においても、スピンによる大きな熱伝導が実現する可能性が高いと結論した。しかし、 $S=1$ のスピングャップ系において、スピンによる熱輸送がバリスティックになるという理論的な指摘もあり、その可能性も残っている。

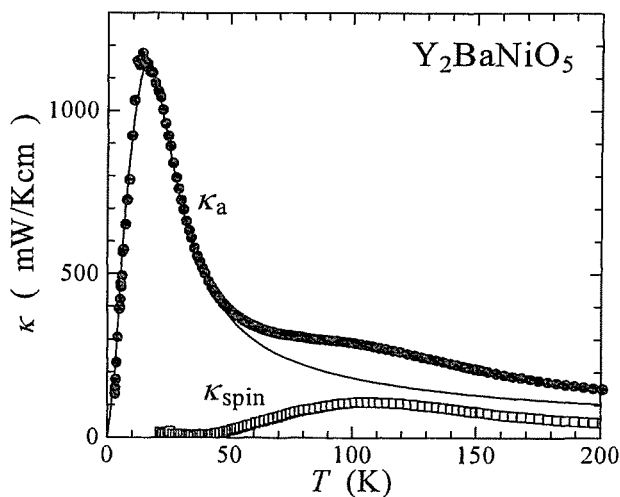


図2. Y_2BaNiO_5 のスピン鎖に平行な方向の熱伝導率 κ_a の温度依存性。実線は、デバイモデルにより見積もったフォノンによる熱伝導率。四角は、 κ_a からフォノンによる熱伝導率を引いて見積もったスピンによる熱伝導率 κ_{spin} 。

第5章 実験結果と考察Ⅲ：擬1次元スピン系 CuB_2O_4

反強磁性相から螺旋相への磁気相転移と熱伝導の関係性を調べるため、 CuB_2O_4 の熱伝導率を測定した。 CuB_2O_4 の単結晶は、千葉明朗グループ（福井大学）、Petrakovskii グループ（ロシア科学アカデミー）より提供して頂いた。図3に螺旋軸に平行な c 軸方向の熱伝導率 κ_c と螺旋軸に垂直な $[110]$ 方向の熱伝導率 κ_{110} を示す。反強磁性相から螺旋相への磁気相転移温度 T^* において、 κ_c に変化は見られなかったが、 κ_{110} は折れ曲りを示して減少していることが分かった。これは、 $[110]$ 方向にはフラストレーションが生じて磁気相関長が減少するが、 c 軸方向にはフラストレーションが生じないため磁気相関長が変化しないためと結論した。これから、反強磁性相から螺旋相への磁気相転移に伴う、磁気相関長の異方性を検出したとすることができる。

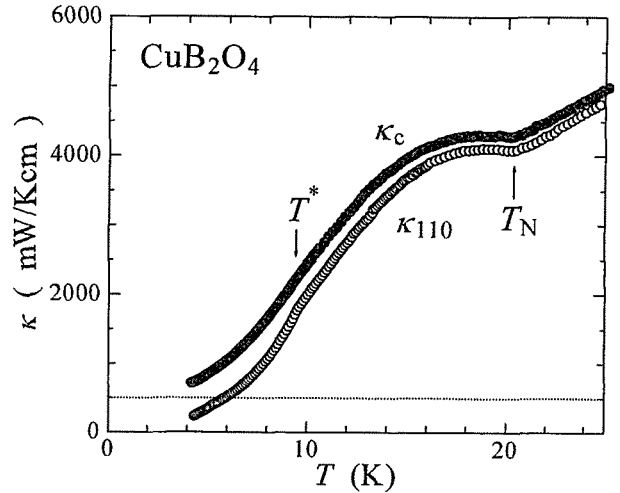


図3. CuB_2O_4 における c 軸方向 (κ_c) と $[110]$ 方向 (κ_{110}) の熱伝導率の温度依存性。 κ_c は 500 mW/Kcm だけにシフトしている。 T_N は反強磁性転移温度、 T^* は反強磁性相と螺旋相の転移温度である。

第6章 実験結果と考察Ⅳ：高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$

磁場誘起磁気秩序の形成と熱伝導の関係性を調べるために、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の ab 面内方向の熱伝導率 κ_{ab} を磁場中で測定した。図4に磁場による κ_{ab} の抑制率の温度依存性を示す。超伝導転移温度 T_c 周辺から κ_{ab} が抑制される結果が得られ、この結果は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ において提案されていたボルテックス・コアによる電荷とスピンのストライプ秩序のピン止めモデルで説明できると結論した。これから、磁場誘起磁気秩序の形成に伴う熱伝導率の減少を検出したとすることができる。

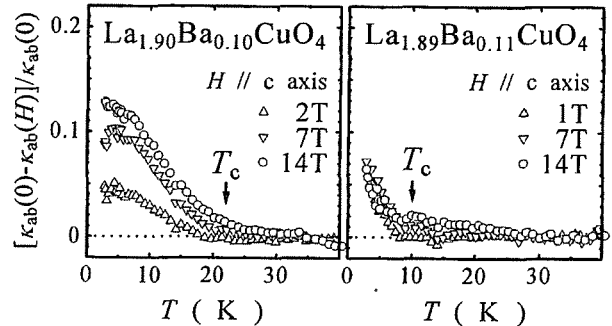


図4. $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ における磁場による κ_{ab} の抑制率、 $[\kappa_{ab}(0) - \kappa_{ab}(H)]/\kappa_{ab}(0)$ 、の温度依存性。 T_c はマイスナー効果から見積もった超伝導転移温度である。

第7章 総括

本研究では、スピンによる大きな熱伝導を得るための新たな条件として、 $J^{\text{inter}} \ll J^{\text{intra}}$ が必要であることを見出した。また、 $S=1$ のハルデンギャップ系でも、 $S=1/2$ と同様に、第一励起エネルギーのバンド幅が大きければスピンによる熱伝導が実現する可能性が高いと結論した。また、 CuB_2O_4 における反強磁性相から螺旋相への磁気相転移、および、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ における磁場誘起磁気秩序の形成では、熱伝導率の変化の検出に成功し、熱伝導がスピン状態を調べるプローブとしての有効であることを実証するとともに、それぞれの磁気転移に関する重要な知見を得ることに成功した。

論文審査結果の要旨

低次元量子スピン系のいくつかの物質において、スピンによる大きな熱伝導が発見され、電気的色縁性の高熱伝導材料としての応用も期待されている。著者は、スピンネットワークの次元性やスピン量子数の大きさがスピンによる熱伝導に及ぼす効果に注目し、スピンによる熱伝導の機構を調べた。また、熱伝導がスピン状態の変化に対して大きく変化することに注目し、スピン状態を調べるプローブとしての熱伝導の有効性も調べた。その結果、低次元ギャップレス系においてスピンによる大きな熱伝導を得るためには、スピンネットワーク内の交換相互作用 J^{intra} がスピンネットワーク間の交換相互作用 J^{inter} に対して十分大きいことが必要であることを明らかにした。また、低次元スピンギャップ系では、第一励起エネルギーのバンド幅が大きければ、 $S = 1/2$ のときと同様に、 $S = 1$ のハルデンギャップ系においてもスピンによる大きな熱伝導が期待できることを明らかにした。さらに、 $S = 1/2$ の擬1次元スピン系 CuB_2O_4 における反強磁性相から螺旋相への磁気相転移、および、銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ における磁場誘起磁気秩序の形成に際して、熱伝導の大きな変化を観測し、熱伝導がスピン状態の変化を調べるプローブとして極めて有効であることを実証するとともに、それぞれの磁気転移に関する重要な知見を得ることに成功した。本論文は、これらの研究成果についてまとめたもので、全編7章からなる。

第1章は、序論であり、研究の背景と目的を述べている。

第2章は、単結晶試料の作製方法とその評価、および、測定方法を述べている。

第3章は、 $S = 1/2$ の4本足スピン梯子格子系 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ と5本足スピン梯子格子系 $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ の背景、単結晶育成とその評価、および、実験結果と個々の実験結果に対する考察を記述している。 $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ 系の大型単結晶の育成に初めて成功し、スピンによる大きな熱伝導を得るには J^{intra} が J^{inter} に対して十分大きいことが必要であるという新しい結論を得ている。

第4章は、 $S = 1$ のハルデンギャップ系 Y_2BaNiO_5 の背景、および、実験結果と個々の実験結果に対する考察を述べている。他のハルデンギャップ系 AgVP_2S_6 の結果に反して、 Y_2BaNiO_5 はスピンによる大きな熱伝導を持つという実験結果を得ている。その結果から、スピンによる熱輸送がバリステックになっている可能性も残っているが、第一励起エネルギーのバンド幅が大きければ、 $S = 1$ のスピンギャップ系においても、スピンによる大きな熱伝導が期待できると結論している。

第5章は、 CuB_2O_4 の背景、および、熱伝導の実験結果とそれに対する考察を述べている。反強磁性相から螺旋相への磁気相転移において、螺旋軸に平行な方向の熱伝導は変化せず、螺旋軸に垂直な方向の熱伝導が大きく変化するという実験結果を得て、螺旋相において磁気相関長に大きな異方性が現れるという新たな知見を得ている。

第6章は、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の背景、および、熱伝導の実験結果とそれに対する考察を述べている。磁場誘起磁気秩序の形成によって熱伝導が大きく抑制されるという実験結果を得て、ボルテックス・コアが電荷とスピンのストライプ秩序のピン止めに働いているとするモデルで説明できると結論している。

第7章は総括である。本研究の結論と高熱伝導材料の指針を述べている。

以上、要するに本論文は、スピンによる大きな熱伝導が観測される条件を新たに見出したものであり、さらに、熱伝導がスピン状態の変化を調べるプローブとして有効であることを実証したものであり、応用物理学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。